

프로톤 전도성 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\beta}$ 복합체 멤브레인의 수소투과 특성

김환수^{*,**}, 유지행^{*†}, 신민재^{*}

*한국에너지기술연구원, **한양대학교 신소재공학과

Hydrogen Permeation of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\beta}$ Proton-Conducting Ceramic Membranes

HWANSOO KIM^{*,**}, JIHAENG YU^{*†}, MINJAE SHIN^{*}

*Korea Institute of Energy Research, Gajeong-ro 102, Daejeon 305-343, Korea

**School of Materials Sci. & Eng., Hanyang University, Haengdang-dong 17, Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT

Proton conductors have attracted considerable attention for solid oxide fuel cell (SOFC), hydrogen pump, gas sensor, and membrane separators. Doped SrCeO_3 exhibits appreciable proton conductivity in hydrogen-containing atmosphere at high temperature. However commercial realization has been hampered due to the reactivity of SrCeO_3 with CO_2 . The chemical stability and proton conductivity are dependent on dopant type. The purpose of this work is to investigate chemical stability of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\beta}$ composites in CO_2 and H_2 gases. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in gaseous CO_2 and electrical conductivity of the composites were also measured between 500 and 900°C in air and H_2 atmosphere. $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\beta}$ composite membranes showed good chemical stability of in CO_2 atmosphere and high conductivity at hydrogen condition. The hydrogen permeation of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\beta}$ composite membranes was investigated as a function of volumetric content of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$. The $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\beta}$ (6:4) membrane with a thickness of 1.0 mm showed the highest hydrogen permeability with the flux reaching of 0.12 ml/min·cm² at 800°C in 100% H_2/N_2 as feed gas.

KEY WORDS : Chemical stability(화학적 안정성), Proton conductor(프로톤 전도체), Thermogravimetric analysis(열중량분석), Hydrogen permeation(수소 투과), Membrane(멤브레인)

1. 서 론

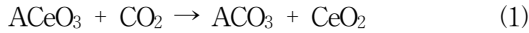
Perovskite-type(ABO_3) 세라믹은 고온에서 높은

프로톤 전도성을 가진다. 응용분야로는 수소펌프¹⁾, 가스 센서²⁻⁴⁾, 고체산화물연료전지⁵⁻⁷⁾ 이외에도 합성 가스나 WGS(water-gas-shift) 반응에 의해 생성된 수소를 정제하기 위한 멤브레인에 사용된다. 고온에서 프로톤과 전자를 동시에 전도시키는 혼합전

[†]Corresponding author : jhyu@kier.re.kr

[접수일 : 2011.3.31 수정일 : 2011.4.13 게재확정일 : 2011.4.22]

도성 세라믹을 이용하여 고순도의 수소를 정제할 수 있기 때문이다. 프로톤 전도성을 가지는 대표적인 물질은 SrCeO₃^{8,9)}와 BaCeO₃^{10,11)}이다. 그러나 이들 물질은 CO₂, H₂O와 반응을 하기 때문에 화학공정에 응용하기에 제한이 된다.



ACeO₃(A=Ba, Sr)은 높은 온도(400~800°C)에서 CO₂와 반응을 하여 carbonate와 CeO₂로 분해되어 화학적 안정성이 떨어진다¹²⁻¹⁵⁾. 이러한 문제를 해결하기 위해 Y-doped CeO₂나 zirconate를 첨가하는 등, CO₂ 분위기에서의 안정성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행 되어지고 있다^{16-18,23)}.

높은 수소투과도를 가지기 위한 멤브레인 소재에 있어서 전자 전도도 및 이온(프로톤)전도도는 중요한 물성이다. 전자전도도와 이온전도도의 수치가 유사한 값을 가져 그 곱($\sigma_e\sigma_{H^+}$)이 커질수록 수소투과도는 향상되어진다. 본 연구에서는 SCGd(SrCe_{0.95}Gd_{0.05}O_{3-α})-GDC(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-β}) 복합체를 5:5 6:4 7:3의 비율로 혼합 후 CO₂ 분위기에서의 안정성을 관찰하였다. GDC는 고온의 환원분위기에서 높은 전자전도성을 나타낼 뿐 아니라, WGS 반응에서의 생성가스인 탄산화 반응(식 (1))이나 수증기에 의한 수화반응(식 (2))을 억제할 것으로 기대된다. 이를 위하여 약 800°C 까지 열중량 분석(thermogravimetric analysis)을 시행 하였으며, 산화, 환원 분위기에서의 전기전도 특성을 조사하였다. 또한 800°C에서 SCGd-GDC 복합체의 조성이 수소투과도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제조

SCGd(SrCe_{0.95}Gd_{0.05}O_{3-α})-GDC(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-β}) 복합체 제조를 위하여 출발 물질로서 99.9%순도를 갖는 SrCO₃, CeO₂, Gd₂O₃를 사용하여 SCGd를 제조하

였다. 원료의 균일한 혼합을 위하여 용매로 알코올을 사용하고, 지르코니아 불을 사용하여 24시간 이상 불밀 하였다. 혼합된 시료분말은 회전증발기를 사용하여 에탄올을 증발 시킨 후 70~80°C 오븐에서 5시간 동안 추가 건조 하였다. 건조된 분말은 1200°C (heating rate: 3°C/min)에서 3시간 동안 하소하여 SCGd 분말을 합성하였다. 고상합성법으로 제조된 SCGd과 사용분말 GDC를 부피비율(vol%) 5:5, 6:4, 7:3 가 되도록 혼합하였다. 분말은 알코올과 지르코니아 불을 이용하여 48시간 이상 혼합 후 건조하여 3가지 조성의 복합체 분말을 제조하였다. 제조된 복합체 분말을 직경 1인치의 원형 몰드에 넣고 2,000 Kgf의 힘으로 시편을 성형 한 후 300Mpa의 압력으로 정수압성형(cold isostatic press)하였다. 복합체 멤브레인은 Ar분위기에서 1400°C에서 5시간 동안 소결하였으며, 95% 이상의 상대소결밀도를 나타내었다.

제조된 복합체 멤브레인은 X-ray diffraction(Cu Kα, λ=1.5406 Å) 분석을 이용하여 결정상을 확인하였으며, 열중량분석기(TGA)를 사용하여 CO₂분위기에서 화학적 안정성을 살펴보았다.

2.2 전기전도도 및 수소투과도 평가

수소 및 공기 분위기에서 SCGd-GDC 복합체의 전기전도 특성을 500~900°C의 온도범위에서 관찰 하였다. 시편까지의 전선에 의한 저항을 배제하기 위하여 직류 4 단자법으로 시편의 저항을 측정하였으며, Source-Measure-Unit(Keithley, K2400, USA)을 사용하여 ±0.09mA 범위의 전류를 인가한 후 전류-전압 곡선의 기울기로부터 저항을 측정하였다.

수소투과실험을 위한 시스템의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 소결된 복합체 멤브레인을 약 1mm의 두께로 연마하여 전기로 내에 장착하였다. 주입 가스로 100% 수소 및 질소와 혼합된 25~75% 수소를 사용하였고, sweep gas로는 500ppm H₂(Ar 희석) 표준가스를 사용하였다. Gas chromatograph(GC, Shimadzu, GC-2014, HP-Molesieve column)을 이용하여 투과된 수소의 양을 측정하였다.

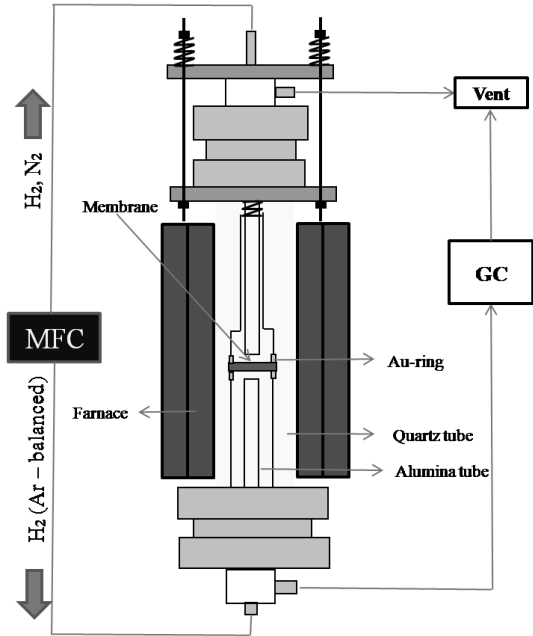


Fig. 1 Schematic diagram of H₂-permeation test installation for SCGd-GDC composite membrane

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조 분석

Fig. 2는 Ar 분위기에서 1400°C 소결한 SCGd-GDC

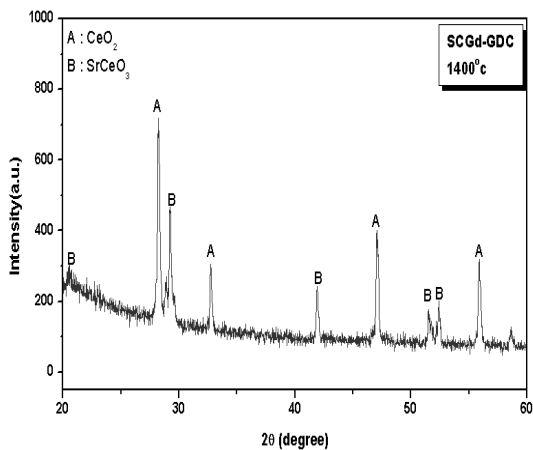


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of SCGd-GDC composite (6:4) membrane sintered at 1400°C

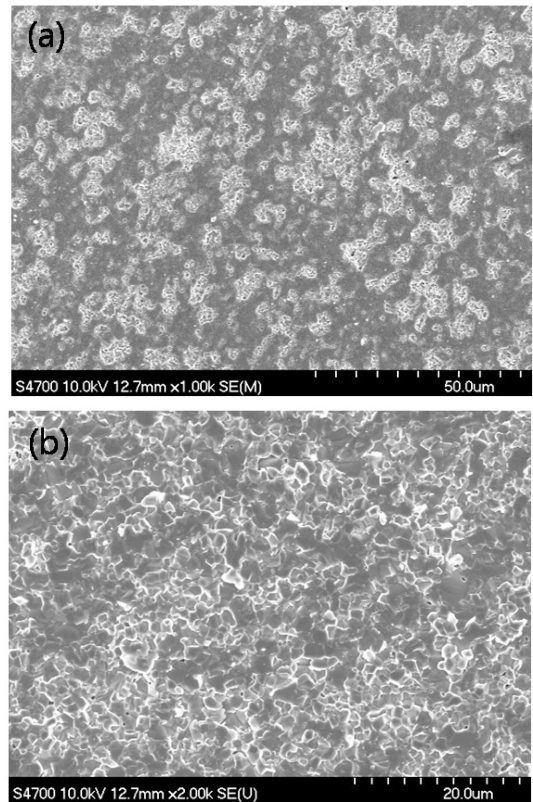


Fig. 3 Microstructure of SCGd-GDC composite (6:4) sintered at 1400°C: (a) surface and (b) fractured surface

(6:4) 멤브레인의 상은 XRD를 분석한 그림이다. Perovskite 구조를 가지는 SCGd의 결정상($2\theta_{002}=20.6^\circ$, $2\theta_{122}=29.2^\circ$, $2\theta_{240}=41.9^\circ$, $2\theta_{162}=51.5^\circ$, $2\theta_{252}=52.4^\circ$)과 fluorite 구조를 갖는 GDC($2\theta_{100}=28.2^\circ$, $2\theta_{200}=32.7^\circ$, $2\theta_{220}=47.1^\circ$, $2\theta_{311}=55.8^\circ$)의 결정상을 각각 확인할 수 있다. 즉, SCGd-GDC복합체 멤브레인은 1400°C에서 반응에 의한 이차상을 생성하지 않고 perovskite 상과 fluorite 상을 갖는 복합체를 이루었음을 확인할 수 있었다.

3.2 소결 후 미세구조 분석

95%이상의 밀도를 가지는 SCGd-GDC(6:4) 소결체의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 표면과 파단면 모두 치밀한 결정 구조를 가지고 있으며, SCGd 및

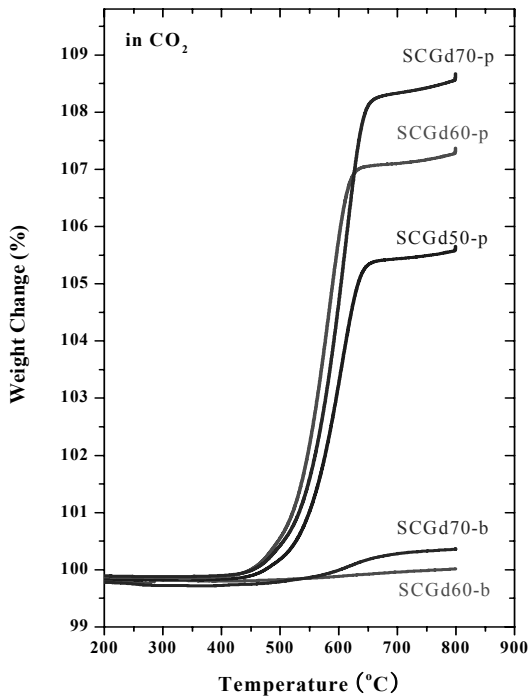


Fig. 4 Mass change of SCGd-GDC composites by carbonate reaction with CO_2 (p: powder, b: bulk)

GDC 입자의 크기가 거의 동일한 것으로 판단된다.

3.3 화학적 안정성

SCGd-GDC 분말 및 소결체의 이산화탄소에 의한 중량변화를 Fig. 4에 나타내었다. 100-800°C 온도구간에서 1°C/min의 속도로 승온하면서 CO_2 가스를 주입할 때 무게변화를 관찰하였다. SrCeO_3 가 CO_2 와의 반응하면 SrCO_3 가 생성되어 무게가 증가하는 것을 관찰함으로써 carbonate 반응의 정도를 확인할 수 있다. ACeO_3 (A=Ba, Sr) 화합물의 CO_2 나 H_2O 와의 반응에 의한 무게증가는 상온에서도 나타날 수 있다.

SCGd-GDC 복합체의 분말이 소결 시편 보다 CO_2 와 반응할 수 있는 접촉 면적이 증가하기 때문에 carbonate 반응에 의한 무게증가량(5-9%)이 소결 시편에 비해 큰 것을 알 수 있다. 또한, SCGd-GDC 복합체의 조성에 따른 CO_2 반응성을 비교해 보면,

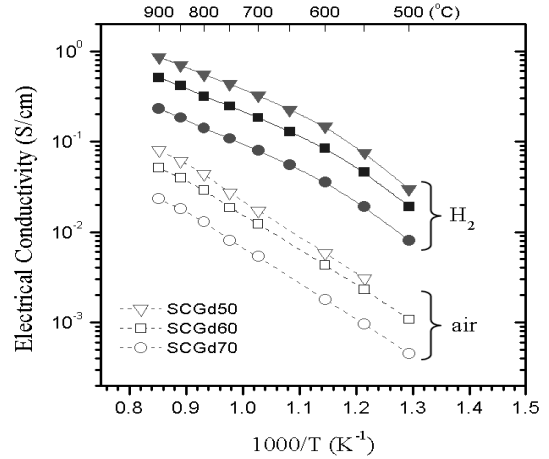


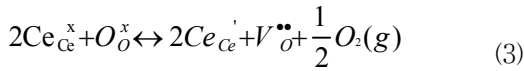
Fig. 5 Electrical conductivity of SCGd-GDC composite as a function of temperature in air and hydrogen

SCGd의 부피가 증가할수록(7:3) strontium 양의 증가로 인하여 CO_2 와 반응할 수 있는 물질이 많아지므로 carbonate 반응(식 (1))으로 인한 무게 증가가 더 커짐을 알 수 있다¹⁶⁾. 이에 반해 소결체는 조성에 의한 무게 변화가 분말의 경우보다 상당히 작다. 따라서, SCGd-GDC 복합체는 소결한 멤브레인의 경우 CO_2 에 대한 안정성이 충분함을 알 수 있었다.

3.4 전기전도도

온도에 따른 SCGd-GDC 복합체의 전기전도 특성은 Fig. 5에 나타내었다. 수소 및 공기 분위기에서 온도범위 500-900°C까지 50°C 간격으로 측정하였다.

모든 시편의 전기전도도는 이온전도도와 전자전도도의 합($\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{ele}}$)을 나타낸다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 SCGd-GDC 복합체는 산화분위기보다 환원분위기에서의 전기전도도가 10배 이상 증가하였다. 이온전도체로 알려진 SCGd는 수소분위기에서의 전기전도도가 500~900°C에서 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$ 값을 가진다¹⁹⁾. 또한 산화 분위기에서는 이온전도체인 GDC는 환원 분위기에서 식 (3)과 같이 Ce^{4+} 가 Ce^{3+} 로 환원되면서 전자 전도도를 나타내는 것으로 잘 알려져 있다²⁰⁾.



따라서, 수소 분위기에서의 SCGd-GDC 복합체의 전기전도도가 SCGd 이온전도체보다 높은 값을 나타낸 것은 환원 분위기에서 GDC에 의한 전자전도성이 증가한 것으로 판단되며, GDC 조성이 증가할수록 SCGd-GDC 복합체의 전기전도도가 더 증가함을 알 수 있었다.

3.5 수소투과도

SCGd-GDC 복합체의 수소투과도 측정은 Fig. 1에서 도식된 바와 같이 수소가스와 함께 질소가스를 혼합하여 주입함으로써, 프로톤의 형태로 분리막을 통과한 수소 이외에 불완전한 밀봉이나 멤브레인의 기공을 통해 새어나온 수소의 양을 확인하여 보정하였다. 분리막을 통과한 수소가스는 매우 소량이기 때문에 GC 까지 이동할 수 있는 carrier gas가 필요하며, 동시에 GDC 전자전도성을 높이기 위하여 sweeping gas로 500ppm 수소(Ar 혼합) 표준가스를 흘려주었다. 수소의 표면 반응속도가 충분히 빠르다고 가정할 때, 수소 투과도는 다음 식(4)에 의해서 결정되어진다²¹⁾.

$$J_{H_2} = -\frac{RT}{4F^2L} \left(\frac{\sigma_e \sigma_{H^+}}{\sigma_e + \sigma_{H^+}} \right) (\ln P'_{H_2} - \ln P''_{H_2}) \quad (4)$$

식 (4)에서 J_{H_2} 는 수소 투과도를 의미하고, R은 기체상수, T는 절대온도, F는 Faraday 상수, L은 시편 두께, σ_e 와 σ_{H^+} 는 각각 전자전도도 및 프로톤 전도도를 의미한다. 그리고 P'_{H_2} 와 P''_{H_2} 는 멤브레인의 양단에 주입된 각각의 수소 분압을 나타낸다. 수소 투과도는 온도 및 분압차에 비례관계가 성립되기 때문에 온도가 높아지고, 멤브레인 양단의 수소분압 차이가 증가할수록 수소 투과량은 높아진다. 반면 멤브레인 두께는 수소투과도와 반비례 관계이다. 멤브레인 두께가 증가할수록 수소 투과도는 낮아지며, 따라서 높은 수소투과도 값을 얻기 위해서는 멤브레인의 두께를 줄이는 것이 유리하다.

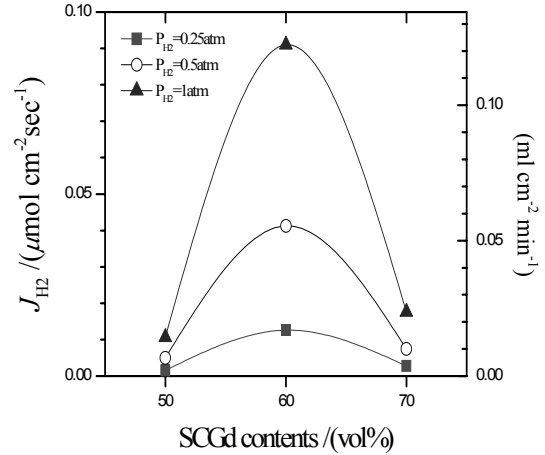


Fig. 6 Hydrogen permeation flux through SCGd-GDC composite membranes (thickness ~1.0 mm) as a function of volumetric content of SCGd

Fig. 6은 SCGd-GDC 복합체의 조성 및 수소분압에 따른 수소투과도를 나타낸다. SCGd-GDC 복합체 멤브레인은 양단의 수소 분압 차이가 증가 할수록, 즉, feed gas 중 수소의 농도를 25%에서 100%로 증가시키에 따라 점차 높은 수소투과도를 나타내었다.

또한 조성에 따라 SCGd-GDC 복합체의 수소 투과도가 큰 변화를 보였다. SCGd-GDC 복합체의 부피 비율이 6:4 인 멤브레인이 다른 조성의 복합체보다 높은 수소 투과도를 나타내는데, SCGd 및 GDC의 부피 변화에 의해 복합체의 이온전도도와 전자전도도가 달라져 수소 투과도에 영향을 미친 것으로 판단된다.

혼합 전도체의 이온 및 전자 전도도 특성을 표현해주는 transport number($t_k = \sigma_k / \sigma_{total}$)을 사용하여 전기전도도를 나타내면 $\sigma_{total} = \sigma_{ion} + \sigma_{ele} = \sigma_{total}(t_{ion} + t_{ele})$ 이 된다. 각 성분의 transport number의 합($t_{ion} + t_{ele}$)은 electron neutrality를 유지하기 위해 항상 1이며, 따라서 이 두 값이 비슷할 때 이상적인 혼합전도체라고 할 수 있다²²⁾. SCGd-GDC 복합체의 비율이 6:4 인 멤브레인이 다른 조성의 복합체보다 높은 수소 투과율을 나타내는 이유가 이온전도도와 전자전도도의 수치가 다른 조성에 비해 유사한 값을 가져 그 곱($\sigma_e \sigma_{H^+}$)이 최대가 되기 때문에 높은 수소투과

도를 보이는 것으로 생각된다.

추후에 EMF(electromotive force) 실험을 통해 조성에 따른 SCGd-GDC 복합체의 transport number를 확인함으로써 프로톤 및 전자에 의한 수소 투과도의 영향을 분석할 필요가 있다.

4. 결 론

SCGd-GDC(5:5 6:4 7:3) 복합체는 1400°C의 소결 온도에서 96% 이상의 상대밀도를 가진다. Carbonate 화 반응에 의한 무게 증가량은 치밀한 소결체의 경우 거의 무시할 만하여 CO₂에 대한 안정성이 충분함을 알 수 있었다. 산화분위기에 비해 환원분위기에 서 전기전도도가 10배 이상 높아지는 것으로부터 환원분위기에 서 전자전도성을 보이는 Gd-doped CeO₂의 영향을 확인하였다. SCGd와 GDC 혼합 비율이 6:4 인 멤브레인이 수소투과도가 가장 높게 측정되었으며, 이는 프로톤전도성 SCGd와 전자전도성 GDC의 혼합에 따라 혼합전도성이 최대값을 보이기 때문이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yajima, H. Iwahara, "Electrochemical hydrogen pump using SrCeO₃-based proton conductor: effect of water vapor at the cathode on the pumping capacity", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, 2001, pp. D121-D124.
- 2) T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara, "Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries", Solid State Ionics, Vol. 79, 1995, pp. 333-337.
- 3) N. Fukatsu, N. Kurita, K. Koide, T. Ohashi, "Hydrogen sensor for molten metals usable up to 1500K", Solid State Ionic, Vol. 113-115, 1988, pp. 219-227.
- 4) T. Schober, "Application of oxidic high-temperature proton conductors", Solid State Ionic, Vol. 163-163, 2003, pp. 277-281.
- 5) N. Taniguchi, E. Yasumoto, T. Gamo, "Operating properties of solid oxide fuel cells using BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-α} electrolyte", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 1886-1890.
- 6) D. Hassan, S. Janes, R. Clasen, "Proton-conducting ceramics as electrode/electrolyte materials for SOFC. Part I. Preparation, mechanical and thermal properties of sintered bodies", J. Eur. Ceramic. Soc., Vol. 23, 2003, pp. 221-228.
- 7) T. Shimada, C. Wen, N. Taniguchi, J. Otomo, H. Takahashi, "The high temperature proton conductor BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3-α}", J. Power Sources, Vol. 131, 2004, pp. 289-292.
- 8) T.E.H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production", Solid State Ionics, Vol. 3-4, 1981, pp. 359-363.
- 9) T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sate, T. Hattori, S. Yamaguchi, S. Shin, "Electronic structure of protonic conductor SrCeO₃ by soft-X-ray spectroscopy", Solid State Ionics, Vol. 175, 2004, pp. 549-552.
- 10) J. Guan, S.E. Dorris, U Balachandran, M. Liu, "Transport properties of BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-d} mixed conductors for hydrogen separation", Solid State Ionics, Vol. 100, 1997, pp. 45-52.
- 11) G.L. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, "Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.9}Y_{0.10}O_{3-d}", Solid State Ionics, Vol. 110, 1998, pp. 103-110.
- 12) M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, "Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide", Solid State Ionics, Vol. 61, 1993, pp. 83-91.

- 13) S. Gopalan, A.V. Virkar, "Thermodynamic stability of SrCeO₃ and BaCeO₃ using a molten salt method and galvanic cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, 1993, pp. 1060-1065.
- 14) N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, "Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications", Solid State Ionics, Vol. 79, 1995, pp. 161-170.
- 15) C.W. Tanner, A.V. Virkar, "Instability of BaCeO₃ in H₂O-containing atmosphere", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 1386-1389.
- 16) Kwang Hyun Ryu, Sossina M. Haile, "Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃", Solid State Ionics, Vol. 125, 1999, pp. 355-367.
- 17) Koji Katahira, Yoshirou Kohchi, Tetsuo Shimura, Hiroyasu Iwahara, "Protonic conduction in substituted BaCeO₃", Solid State Ionics Vol. 138, 2000, pp. 91-98.
- 18) K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides", Solid State Ionics, Vol. 273-285, 1999, p. 125.
- 19) Sachio OKADA, Atsushi Mineshige, Masafumi Kobune, Tetsuo Yazawa, "Conducting properties of SrCeO₃ system doped with various rare earth metals", Vol. 112, 2004, pp. S700-S702.
- 20) Yingchun Zhang, Qingjun Zhou, Tianmin He, "La_{0.7}Ca_{0.3}CeO₃-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} composites as symmetrical electrodes for solid-oxide fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 196, 2011, pp. 76-83.
- 21) P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, "Solid state electrochemistry", CRS, Netherland, 1997, pp. 497-498.
- 22) Y. Liu, X Tan, K. Li, "Mixed conducting ceramics for catalytic membrane processing", Catalysis Reviews, Vol. 48, 2006, pp. 145-198.
- 23) 변명섭, 강은테, 조우석, 김진호, 황광택, "BaCeO₃계 프로톤 전도 산화물의 화학적 불안정성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 92-99.